

## PCT COOPERATION TREA

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)



ASAMURA, Kiyoshi  
New Ohtemachi Building  
Room 331  
2-1, Ohtemachi 2-Chome  
Chiyoda-Ku  
Tokyo 100-0004  
JAPON

|  |  |
|--|--|
| Date of mailing (day/month/year)<br>14 December 1999 (14.12.99)      |  |
| Applicant's or agent's file reference<br>E4807-00                    | <b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>  |
| International application No.<br>PCT/JP99/04926                      | International filing date (day/month/year)<br>10 September 1999 (10.09.99) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>10 September 1998 (10.09.98)             |
| Applicant<br>HITACHI METALS, LTD. et al                              |  |

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| <u>Priority date</u>    | <u>Priority application No.</u> | <u>Country or regional Office<br/>or PCT receiving Office</u> | <u>Date of receipt<br/>of priority document</u> |
|-------------------------|---------------------------------|---|---|
| 10 Sept 1998 (10.09.98) | 10/257180                       | JP  | 10 Dec 1999 (10.12.99)                          |

|  |   |
|--|---|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland<br><br>Facsimile No. (41-22) 740.14.35 | Authorized officer<br><br>Taïeb Akremi <i>TA</i><br><br>Telephone No. (41-22) 338.83.38 |
|--|---|

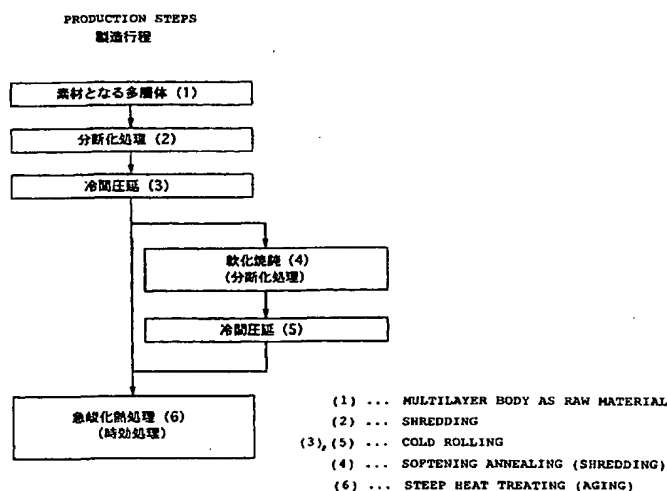
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



|   |    |   |
|---|----|---|
| (51) 国際特許分類6<br>H01F 1/04, C21D 8/12  | A1 | (11) 国際公開番号<br>WO00/16346<br><br>(43) 国際公開日<br>2000年3月23日(23.03.00)   |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP99/04926<br><br>(22) 国際出願日<br>1999年9月10日(10.09.99)<br><br>(30) 優先権データ<br>特願平10/257180<br>1998年9月10日(10.09.98)<br>JP<br><br>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.)(JP/JP)<br>〒105-8614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo, (JP)<br>(72) 発明者; および<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>中岡範行(NAKAOKA, Noriyuki)(JP/JP)<br>〒692-0011 島根県安来市安来町2146 Shimane, (JP)<br>川上 章(KAWAKAMI, Akira)(JP/JP)<br>〒690-0823 島根県松江市西川津町655-4 Shimane, (JP)<br>山田英矢(YAMADA, Hideya)(JP/JP)<br>〒692-0011 島根県安来市安来町720 Shimane, (JP)<br>(74) 代理人<br>浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.)<br>〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号<br>新大手町ビル331 Tokyo, (JP) |    | (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)<br><br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR SEMIRIGID MAGNETIC MATERIAL AND SEMIRIGID MATERIAL AND MAGNETIC MARKER USING IT

(54) 発明の名称 半硬質磁性材料の製造方法および半硬質磁性材料ならびにそれを用いてなる磁気マーカー



(57) Abstract

A method of producing a semirigid magnetic material having a high rectangularity ratio and an excellent magnetizing steepness, and suitably a magnetic marker bias material, the method comprising the steps of heating a multilayer clad material formed by diffusion-joining a layer A mainly consisting of Fe with a layer B mainly consisting of a Cu group nonmagnetic metal, shredding the layer B, and then cold-plastic-forming the material, thereby making it possible to produce a semirigid magnetic material having a high rectangularity ratio and an excellent magnetizing steepness and a magnetic marker bias material.

(57)要約

本発明は、角形比が高く磁化急峻性に優れた半硬質磁性材料および磁気マーカ用バイアス材として好適な製造方法に関し、この方法は、Feを主体とするA層とCu族非磁性金属を主体とするB層を拡散接合した多層クラッド材を加熱し、B層を分断化处理し、次いで冷間での塑性加工を施す工程を有し、この方法により角形比が高く磁化急峻性に優れた半硬質磁性材料および磁気マーカ用バイアス材を得ることが可能となった。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |     |         |    |                   |    |            |
|----|--------------|-----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦     | DM  | ドミニカ    | KZ | カザフスタン            | RU | ロシア        |
| AL | アルバニア        | EES | エストニア   | LC | セントルシア            | SD | スーダン       |
| AM | アルメニア        | ES  | スペイン    | LI | リヒテンシュタイン         | SE | スウェーデン     |
| AT | オーストリア       | FI  | フィンランド  | LK | スリ・ランカ            | SG | シンガポール     |
| AU | オーストラリア      | FR  | フランス    | LR | リベリア              | SI | スロヴェニア     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GA  | ガボン     | LS | レソト               | SK | スロヴァキア     |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB  | 英国      | LT | リトアニア             | SL | シエラ・レオネ    |
| BB | バルバドス        | GD  | グレナダ    | LU | ルクセンブルグ           | SN | セネガル       |
| BE | ベルギー         | GE  | グルジア    | LV | ラトヴィア             | SZ | スワジランド     |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GH  | ガーナ     | MA | モロッコ              | TD | チャード       |
| BG | ブルガリア        | GM  | ガンビア    | MC | モナコ               | TG | トーゴ        |
| BJ | ベナン          | GN  | ギニア     | MD | モルドヴァ             | TJ | タジキスタン     |
| BR | ブラジル         | GW  | ギニア・ビサウ | MG | マダガスカル            | TZ | タンザニア      |
| BY | ベラルーシ        | GR  | ギリシャ    | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TM | トルクメニスタン   |
| CA | カナダ          | HR  | クロアチア   |    |                   | TR | トルコ        |
| CF | 中央アフリカ       | HU  | ハンガリー   | ML | マリ                | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ          | ID  | インドネシア  | MN | モンゴル              | UA | ウクライナ      |
| CH | スイス          | IE  | アイルランド  | MR | モーリタニア            | UG | ウガンダ       |
| CI | コートジボワール     | IL  | イスラエル   | MW | マラウイ              | US | 米国         |
| CM | カメルーン        | IN  | インド     | MX | メキシコ              | UZ | ウズベキスタン    |
| CN | 中国           | IS  | アイスランド  | NE | ニジェール             | VN | ヴェトナム      |
| CR | コスタ・リカ       | IT  | イタリア    | NL | オランダ              | YU | ユーゴスラビア    |
| CJ | キューバ         | JP  | 日本      | NO | ノルウェー             | ZA | 南アフリカ共和国   |
| CY | キプロス         | KE  | ケニア     | NZ | ニュージーランド          | ZW | ジンバブエ      |
| CZ | チェッコ         | KG  | キルギスタン  | PL | ポーランド             |    |            |
| DE | ドイツ          | KP  | 北朝鮮     | PT | ポルトガル             |    |            |
| DK | デンマーク        | KR  | 韓国      | RO | ルーマニア             |    |            |

## 明 細 書

半硬質磁性材料の製造方法および半硬質磁性材料ならびにそれを用いてなる磁気  
マーカ

5

## 技術分野

本発明は、リレーや磁気マーカ用バイアス材に用いられる半硬質磁性材料とこ  
の半硬質磁性材料の製造方法およびそれを用いてなる磁気マーカに関するもので  
ある。

- 10 磁化状態を保持でき、消磁も可能な半硬質磁性材料は、古くはリレー用の材料  
として使用されてきた。代表的な半硬質磁性材料として、特公昭51-1888  
4号に記載されるような、Fe-Cr-Co系合金等が知られている。

このような半硬質磁性材料としては、その保磁力、飽和磁束密度などの様々な  
磁気特性の要求から、上述したFe-Cr-Co系合金に限らず、様々な合金が

- 15 提案されている。

また、半硬質磁性材料の用途として、特開平8-82285号に記載されるよ  
うな物品の監視などに用いられる磁気マーカ用のバイアス素子としても利用可  
能である。このバイアス素子は、アモルファス磁性材料等からなる磁歪素子と組  
み合わせて使用され、磁歪振動を調整するために用いられるものである。

- 20 リレーや磁気マーカ用バイアス材に用いられる半硬質磁性材料としては、保磁  
力の調整が容易であるとともに飽和磁束密度が高く、かつ磁化状態と消磁状態の  
オン・オフが明確であることが求められる。

- 磁化状態と消磁状態のオン・オフが明確であるということは、磁気特性を表わ  
すB-H曲線においては、角形性が高く、さらには、B-H曲線の各象限の肩部  
25 が角張っており、矩形に近い形状を示す(これを以下、磁化急峻性と呼ぶ)という  
ことで視覚的に捕らえることができる。肩部が角張っていることは、すなわち、  
磁性材料において、磁壁の異動や磁区の回転が、ある強さの印加磁場で一斉に起  
こることを示している。

本発明者は、このような半硬質磁性材料として、互いに固溶度が低いため2相

に分離するFe-Cu系合金に着目した。Fe-Cu系合金は、磁性を有するFeを主体とするマトリックスに分散させる非磁性のCu相の量によって保磁力を調整することが容易である半硬質磁性材料として知られている。

- しかし、実際にFe-Cu系の半硬質磁性材料を溶製法で製造しようとする、
- 5 FeとCuの凝固点に大きな差があることから、造塊時に合金インゴットの中心部にCuが凝集する問題や、Cu相の分離により特に熱間における加工性が極めて悪く割れが生じる問題等のため、合金インゴットを塑性加工する方法ではとても量産化できるものではなかった。

- ところで、異種金属の複合体を製造する方法として、熱処理38巻2号平成10年4月発行P75～79に記載されるように異種金属を積層し、多段の圧延を繰り返すことによって、金属多層体を製造する方法が知られている。
- 10

- この方法をFe-Cu系合金に適用すると、FeとCuの板を積層するため、インゴットを塑性加工する場合のような造塊性、加工性が悪いという問題は解消される。そして、この金属多層体ではFeとCuが極めて狭い間隔で積層した組織状態となり、保磁力がやや向上する。
- 15

しかし、Cuは実質的に箔の状態で存在しているため、半硬質磁性材料としては十分でない。もちろんCuの存在比を高くすれば、保磁力は大きくなるが、飽和磁束密度が低下してしまうという問題がある。

発明の開示

- 20 本発明の目的は、上述した問題点に鑑み、新規な半硬質磁性材料の製造方法と、それによって得られる優れた磁気特性を有する半硬質磁性材料、及び該半硬質磁性材料を用いてなる磁気マーカを提供することである。

- 本発明者は、先ずFeとCuを多層化した材料を半硬質磁性材料として適用すべく金属組織の改良を鋭意検討した結果、驚くべきことにFeとCuを多層化した金属体を加熱していくと、Cu層が凝集、球状化することにより、Cu層が分断して細分化することを知見した。
- 25

そして、この分断した組織をさらに冷間で塑性加工することで、組織に異方性を付与することができ、Cuが完全な層状に存在している場合に比べて、著しく保磁力を高めることができることを見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、磁性を有するFeを主体とするA層と、Cu族非磁性金属を主体とするB層が積層された多層体を得た後、該多層体を加熱し、前記B層を分断化处理した後、冷間での塑性加工を施す半硬質磁性材料の製造方法である。

分断化处理は、保持温度685～1085℃、保持時間10～180分で行う  
5 のが好ましい。

本発明においては、さらに冷間での塑性加工後に、加熱して角形性や磁化急峻性を高める急峻化熱処理を施すことが好ましく、前述の急峻化熱処理は、保持温度400℃～700℃、保持時間2～120分で行うのが好ましい。

また本発明は、冷間での塑性加工により、厚さ0.03～1.0mmの薄板と  
10 する半硬質磁性材料の製造方法である。

本発明の半硬質磁性材料は、組織で見た時、磁性を有するFeを主体とするA層を介して、部分的に分断した板状のCuを主体とするB層が複数枚積層された組織を有する半硬質磁性材料である。

また本発明では、上述した本発明の半硬質磁性材料を、磁気マーカ用の磁歪素  
15 子にバイアス磁界が印加されるように配置することで、磁気マーカとすることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の半硬質磁性材料の製造工程を示す図である。

図2は、比較材の半硬質磁性材料の金属組織の写真である。

20 図3は、比較材の半硬質磁性材料に分断化处理を施したものの金属組織の写真である。

図4は、本発明の半硬質磁性材料の金属組織の写真である。

図5は、本発明の半硬質磁性材料の金属組織の写真である。

図6は、本発明の半硬質磁性材料の磁気特性測定結果を示す図である。

25 図7は、本発明の半硬質磁性材料の磁気特性測定結果を示す図である。

図8は、比較材の半硬質磁性材料の磁気特性測定結果を示す図である。

図9は、本発明の磁気マーカ用バイアス材を組み込んだ磁気マーカの構造の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の基本的な技術は、F eとC uとが積層された多層体のC u層を熱処理により分断し、さらに冷間で塑性加工を施して組織に異方性を付与することで、保磁力や角形性、磁化急峻性を高めたことにある。

以下に詳しく本発明を説明する。

- 5     本発明の素材となる多層体において、磁性を有するF eを主体とするA層は、基本的な磁気特性を確保するために必要である。磁性を有するF eを主体とするA層としては、純鉄である必要はなく、必要に応じて、脱酸元素のA l、S i、M nが残留していても良いし、耐食性元素C r等、あるいは、強度に寄与するC などの元素を含有していても良い。
- 10    また、本発明において、B層としては純C uだけでなく、C u族非磁性金属すなわち、C u、A g、A uを単体または合金として利用することができる。これらの元素はF eに固溶しにくく、組織中に磁壁の移動や磁区の回転を妨げる第2相として存在させることができ、保磁力を高める作用を有するからである。もちろん、C u族非磁性金属の相は微量成分およびC u族非磁性金属に固溶する添加
- 15    元素を含有してもよい。

C uはC u族のうち最も安価に入手することが可能であるので、C uを利用するのが最も好ましい。

- この多層体は、たとえばA層となる磁性を有するF eを主体とする金属板と、B層となるC u族非磁性金属板を交互に積層したものを、熱間静水圧プレスある
- 20    いは熱間圧延、またその組み合わせ等により接合したもの、あるいはさらに冷間圧延したものをを用いることができる。

- 保磁力を高めるためには、できるだけC uを微細分散させることが好ましく、素材となる多層体のC u族非磁性金属層はできるだけ薄いことが望まれる。そのためには、一旦積層して薄肉化した多層体を、さらに複数毎重ねて、接合した多
- 25    層体を使用する方法、あるいはより多層に積層した多層体を板厚方向にプレスする方法等が考えられる。

ここで、要求される保磁力の調整はA層となる磁性を有するF eを主体とする金属板と、B層となるC u族非磁性金属板の板厚の組み合わせで調整が容易であることも本発明の特徴の一つである。



この時のB層となるCu族非磁性金属板は、半硬質磁性材料に求められる保磁力から、多層体中のCu族非磁性金属が質量比率で3～30%の範囲となるように調整することが好ましい。さらに好ましくは8～20%の範囲である。

上述の種々の方法で得られるFeとCu族非磁性金属とが積層された多層体を、  
5 適当な温度で加熱することにより、Cu系非磁性金属層は分断される。この処理を本発明では分断化処理と言う。

この分断化処理の温度は、例えばCu族非磁性金属としてCuを採用する場合、685～1085℃といった、Cuの融点から300℃程度低い温度が望ましい。

この温度範囲に加熱することで、Cu層を微細に分断化できる。したがって、  
10 断面組織で見た時、磁性を有するFeを主体とする層を介して、部分的に分断した板状のCuを主体とする層が複数枚積層された組織となる。

また、分断化処理の保持時間は、加熱温度が高ければ短時間で良いが、短すぎ  
ては十分にCu層が分断できないので、保持時間は最短でも10分程度保持する  
ことが好ましい。また、長すぎでは工程上、生産性の妨げとなるので、長くても  
15 180分程度にとどめると良い。より好ましい保持時間は30～60分である。

さらに言えば、Cu層が多層体の端部から溶け出さないように留意し、保持時  
間を5分程度に調整するならば、Cuの融点以上の温度、すなわち1085～1  
200℃程度の温度で保持しても良い。

その後、冷間で塑性加工すると、組織に異方性が生じ、その結果、磁気異方性  
20 を付与でき、保磁力や角形性、磁化急峻性を高めることができる。

すなわち、分断したCu族非磁性金属層が圧延もしくは引き抜き等といった塑  
性加工によって展伸されることで、塑性加工の長手方向と直角方向に幅を持った  
長手方向に伸びた非磁性領域が分散した組織となる。Cu族非磁性金属層をより  
微細に分断することで、Cuが完全な層状に存在している場合に比べて、著しく  
25 保磁力を高めることができる。

また、この塑性加工によって、磁性を有するFeを主体とするマトリックスの  
集合組織化を進めることができる。磁性を有するFeを主体とする合金に塑性加  
工を加えていくと、材料が集合組織化する。塑性加工として冷間圧延を採用した  
場合、圧延方向が<011>方向となり、{100}<110>と{112}<

110>との集合組織となる。

本発明においても、磁性を有するFeを主体とする層に関して、同じように、 $\{100\}$  <110>と $\{112\}$  <110>との集合組織が形成されていく。

- また、分断化处理によってCu族非磁性金属層が微細に分断されているため、冷
- 5 間の塑性加工として冷間圧延を施すと、磁性を有するFeを主体とするマトリックスの集合組織中に、部分的に分断した板状のCu族非磁性金属を主体とする層が複数枚積層された組織となっていく。

- 集合組織とすることは、磁壁の移動や磁区の回転を妨げる要素の種類を限定することにつながり、磁壁の移動や磁区の回転が、ある印加磁場で一斉に起こるよ
- 10 うになる。すなわち、角形性や磁化急峻性が高まるのである。

- 本発明の半硬質磁性材料は、厚さ0.03～1.0mmの薄板とすることが好ましい。この程度の板厚にすることで、磁気マーカのパイアス材としたときに、磁気マーカの小型化につながるためである。また、薄板状のみではなく、例えば棒状、角柱等の形状でも良いことは言うまでもないが、冷間での塑性加工として
- 15 は、冷間圧延が、引き抜き等の手法に比して生産性の点で優れている。また、所望するバイアス磁界の大きさや用途にもよるが、薄いほど使用上、小型化が可能となる。

- また本発明において、冷間塑性加工の後に加熱して角形性や磁化急峻性を高める急峻化熱処理を施すことにより、磁気特性をさらに改善することができる。こ
- 20 の熱処理は通常、時効処理と呼ばれるものである。

塑性加工による歪が多く残留していると、この歪によっても、本来優れた軟磁性を有するべきFeを主体とするマトリックスの磁壁の移動や磁区の回転が妨げられてしまう。こうなると、角形比が低く、B-H曲線がなだらかな、すなわち角形性や磁化急峻性の悪い半硬質磁性材料となってしまう。

- そこで、この時効処理を施すことによって磁性を有するFeを主体とするマトリックスの歪取りがなされるため、磁壁の移動や磁区の回転が容易となり、磁壁の移動や磁区の回転を妨げる主要素を、分散したCu族非磁性金属に限定することができるため、角形比が高く、B-H曲線が矩形に近い、すなわち角形性や磁化急峻性に優れた半硬質磁性材料を得ることができるのである。
- 25

したがって、本発明においては、磁化急峻性を高める時効処理という意味で、急峻化熱処理と呼ぶ。

- 磁化急峻性は、特に磁気マーカー用バイアス材の特性として重要であり、 $B_r/B_{8k}$ を80%以上とすることが望ましい[ $B_r$ は残留飽和磁束密度、 $B_{8k}$ は、8000 A/mの磁場中での磁束密度である。]。

上述の急峻化熱処理の保持温度は、400～700℃が好ましい。

保持温度が低すぎると、磁性を有するFeを主体とするマトリックスの歪を十分に除去することができない。したがってより好ましい保持温度は450℃以上である。

- 10 また保持温度が高すぎると、分断されたCu族非磁性金属を主体とする相が互いに凝集して粗大化してしまい、磁壁の移動や磁区の回転を妨げる効果が十分に得られなくなる恐れがある。したがってより好ましい保持温度は450～600℃である。

また、急峻化熱処理の保持時間は、2～120分が好ましい。

- 15 保持時間が短すぎると、磁性を有するFeを主体とするマトリックスの歪を十分に除去することができない。したがってより好ましい保持時間は3分以上である。

- また保持時間が長すぎると、分断されたCu族非磁性金属を主体とする相が互いに凝集して粗大化してしまい、磁壁の移動や磁区の回転を妨げる効果が十分に得られなくなる恐れがある。また、生産性の点からも、保持時間はできるかぎり短くすることが好ましい。したがってより好ましい保持時間は60分以下である。

- 20 上述した製造方法を用いることにより、断面組織で見た時、磁性を有するFeを主体とするA層を介して、部分的に分断した板状のCuを主体とするB層が複数枚積層された組織を有する半硬質磁性材料となる。具体的な一例を示せば、図4のような金属組織となる。

そして、この半硬質磁性材料は、角形性、磁化急峻性に優れ、とりわけ磁気マーカー用バイアス材として好適な材料となる。

上述の半硬質磁性材料は、例えば、図9に示すように、本発明の半硬質磁性材料をバイアス素子(7)として、アモルファス製の磁歪素子(9)と組み合わせて磁

気マーカとすることができる。

- 具体的な一例としては、厚さ0.03mm、幅6mm、長さ38mmに磁歪素子(9)を調整し、この磁歪素子(9)に対して所望のバイアス磁場を印加できるように、厚さ0.05mm、幅6mm、長さ32mmの寸法にバイアス素子(7)を
- 5 調整する。このバイアス素子(7)樹脂で裏打ちするかもしれない樹脂ではさみ込んだバック(8)を、アモルファス製の磁歪素子(9)を互いに近接させるように配置し、くぼみを有する上蓋と平らな下蓋とからなるプラスチック製のケース(10)に封入することで、磁気マーカとすることができる。

- 磁歪素子としては、米国特許5628840号に記載されるアモルファス合金
- 10 等、半硬質磁性材料で得られる磁界に合わせて選択する必要がある。また、ここでは、薄板状のバイアス素子および磁気マーカを示しているが、例えば棒状、角柱等の形状でも良い。

#### (実施例)

本発明の半硬質磁性材料の製造法のおおまかな工程を図1に示す。

- 15 電磁軟鉄薄板と無酸素銅とを質量比率で13%Cuとなるように調整して積層したものを熱間圧延し、得られた圧延品をさらに積み重ねて熱間圧延する工程により、図2に示すような積層された断面組織を有する板厚3mmの本発明の素材となる多層体(1)を得た。黒っぽく見える磁性を有するFeを主体とする層と、白く見えるCuを主体とする層とが交互に積層された組織となっていることがわ
- 20 かる。に多層体は、約1500層であった。

- この素材となる多層体(1)に対し、800~1075℃、60~180分の分断化处理(2)を施し、Cu層を分断した。図3はその一例で、800℃、60分
- 25 分断化处理を施したものである。(A)および(B)は圧延長手方向の、(C)および(D)は圧延幅方向の断面組織である。長手方向、幅方向ともに白く見えるCu層がところどころ切れているのが確認できる。

分断化处理後、冷間での塑性加工として冷間圧延(3)を施し、種種の板厚の半硬質磁性材料を得た。

さらに、あるものには冷間圧延(3)の後に、800℃、30~60分の軟化焼鈍(4)を施した。この軟化焼鈍(4)によってもCu層の分断化が期待でき

る。その後、冷間の塑性加工として冷間圧延（５）を施し、種々の板厚の半硬質磁性材料を得た。

- これら得られた半硬質磁性材料から磁気特性測定用の試料を切り出し、採取ままの磁気特性を測定した（No. １～１０）。さらに、それぞれに加熱して角形
- 5 性や磁化急峻性を高める急峻化熱処理（６）を施し、急峻化熱処理後の磁気特性を測定した（No. １１～２０）。

各試料に施した処理を表１に、磁気特性の測定結果を表２に示す。

測定結果の一例としてNo. ７のB-H曲線を図７に、No. １７のB-H曲線を図８に示す。

- 10 素材となる多層体（１）を比較材No. ２１とし、この多層体の磁気特性を測定した。表２に測定結果を、図６にB-H曲線を示す。

表 1

| 試料<br>No. | 分断化处理 |     | 冷間<br>圧延 | 軟化焼鈍<br>(分断化处理) |    | 冷間<br>圧延 | 急峻化熱処理 |    |
|-----------|-------|-----|----------|-----------------|----|----------|--------|----|
|           | ℃     | 分   | %        | ℃               | 分  | %        | ℃      | 分  |
| 1         | 1075  | 60  | —        | —               | —  | 80       | —      | —  |
| 2         | 1075  | 60  | —        | —               | —  | 96       | —      | —  |
| 3         | 1075  | 60  | 80       | 800             | 30 | 88       | —      | —  |
| 4         | 800   | 60  | —        | —               | —  | 80       | —      | —  |
| 5         | 800   | 60  | —        | —               | —  | 98       | —      | —  |
| 6         | 800   | 60  | 73       | 800             | 30 | 93       | —      | —  |
| 7         | 800   | 60  | 80       | 800             | 30 | 91       | —      | —  |
| 8         | 800   | 180 | —        | —               | —  | 80       | —      | —  |
| 9         | 800   | 180 | —        | —               | —  | 98       | —      | —  |
| 10        | 800   | 180 | 80       | 800             | 30 | 91       | —      | —  |
| 11        | 1075  | 60  | —        | —               | —  | 80       | 500    | 30 |
| 12        | 1075  | 60  | —        | —               | —  | 96       | 500    | 30 |
| 13        | 1075  | 60  | 80       | 800             | 30 | 88       | 500    | 30 |
| 14        | 800   | 60  | —        | —               | —  | 80       | 500    | 30 |
| 15        | 800   | 60  | —        | —               | —  | 98       | 500    | 30 |
| 16        | 800   | 60  | 73       | 800             | 30 | 93       | 500    | 30 |
| 17        | 800   | 60  | 80       | 800             | 30 | 91       | 500    | 30 |
| 18        | 800   | 180 | —        | —               | —  | 80       | 500    | 30 |
| 19        | 800   | 180 | —        | —               | —  | 98       | 500    | 30 |
| 20        | 800   | 180 | 80       | 800             | 30 | 91       | 500    | 30 |
| 21        | —     | —   | —        | —               | —  | —        | —      | —  |

表 2

| 試料<br>No. | 保磁力 $H_c$<br>(A/m) | 残留磁束密度<br>$B_r$ (T) | 磁束密度<br>$B_{8k}$ (T) | 角形比<br>$B_r / B_{8k}$<br>(%) | 備考  |
|-----------|--------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|-----|
| 1         | 1360               | 1.45                | 1.64                 | 88.4                         | 本発明 |
| 2         | 1320               | 1.42                | 1.70                 | 83.5                         | 本発明 |
| 3         | 1520               | 1.44                | 1.71                 | 84.2                         | 本発明 |
| 4         | 960                | 1.23                | 1.53                 | 80.3                         | 本発明 |
| 5         | 1400               | 1.34                | 1.63                 | 82.2                         | 本発明 |
| 6         | 1280               | 1.35                | 1.60                 | 84.4                         | 本発明 |
| 7         | 1320               | 1.32                | 1.59                 | 83.0                         | 本発明 |
| 8         | 960                | 1.24                | 1.53                 | 81.0                         | 本発明 |
| 9         | 1200               | 1.40                | 1.67                 | 83.8                         | 本発明 |
| 10        | 1240               | 1.37                | 1.60                 | 85.6                         | 本発明 |
| 11        | 1480               | 1.45                | 1.62                 | 89.5                         | 本発明 |
| 12        | 1600               | 1.45                | 1.64                 | 88.4                         | 本発明 |
| 13        | 2040               | 1.47                | 1.66                 | 88.6                         | 本発明 |
| 14        | 840                | 1.30                | 1.56                 | 83.3                         | 本発明 |
| 15        | 1440               | 1.41                | 1.62                 | 87.0                         | 本発明 |
| 16        | 1536               | 1.37                | 1.58                 | 86.7                         | 本発明 |
| 17        | 1480               | 1.36                | 1.58                 | 86.1                         | 本発明 |
| 18        | 800                | 1.27                | 1.53                 | 83.0                         | 本発明 |
| 19        | 1376               | 1.36                | 1.58                 | 86.1                         | 本発明 |
| 20        | 1440               | 1.37                | 1.58                 | 86.7                         | 本発明 |
| 21        | 1360               | 1.20                | 1.51                 | 78.4                         | 比較材 |

表 2 に示すように本発明の半硬質磁性材料 No. 1 ～ 20 は、比較材 No. 21 に比して高い角形比を得ることができているのがわかる。 $B_r / B_{8k}$  の値も  
 5 おおむね 80 % 以上、なかには 85 % を越えるものもあり、磁気マーカ用バイアス材として好適な半硬質磁性を有していることがわかる。

また、図 6 に示した比較材 No. 21 のなだらかな B-H 曲線に比して、図 7

に示した本発明の半硬質磁性材料No. 7のB-H曲線は矩形に近く、優れた磁化急峻性を有していることがわかる。

- また、図7に示したNo. 7のB-H曲線に比して、図8に示したNo. 17のB-H曲線の方がさらに矩形に近い形状を呈しており、急峻化熱処理によって
- 5 磁化急峻性が大きく向上していることがわかる。

本発明の半硬質磁性材料のマイクロ組織を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。マイクロ組織の一例を図4～図5に示す。

- 図3は本発明の半硬質磁性材料No. 7のマイクロ組織である。(A)は圧延長手方向の縦断面の、(B)および(C)は圧延幅方向の横断面のマイクロ組織である。
- 10

いずれも、黒っぽく見える磁性を有するFeを主体とするマトリックスに、Cuを主体とするB層が分断され、Cuの相が白い筋状もしくは点状に分散しており、磁性を有するFeを主体とするA層を介して、部分的に分断した板状のCuを主体とするB層が複数枚積層された組織となっていることがわかる。

- 15 写真(A)の横方向が冷間圧延の長手方向であり、Cuはこの方向に筋状に見える。写真(B)および(C)では、Cuを主体とする層が分断されている様子がよく分かる。したがって、Cuは実際には板状で冷間圧延の長手方向に展伸されて、磁性を有するFeを主体とするマトリックスに相として分散している。

- すなわち、本発明の半硬質磁性材料は、断面組織で見た時、磁性を有するFe
- 20 を主体とするA層を介して、部分的に分断した板状のCu族非磁性金属を主体とするB層が複数枚積層された組織を有している。

図5は本発明の半硬質磁性材料No. 17のマイクロ組織である。(A)は圧延長手方向の縦断面の、(B)および(C)は圧延幅方向の横断面のマイクロ組織である。

- 25 分断されたCuを主体とする層の間に粒状のCuが存在しているのが分かる。この粒状のCuは急峻化熱処理によってもたらされたものであり、このことが急峻化熱処理後に保磁力が増大することの要因の一つであると考えられる。

産業上の利用可能性

本発明の製造法により、従来の溶製法での造塊時に合金インゴットの中心部に



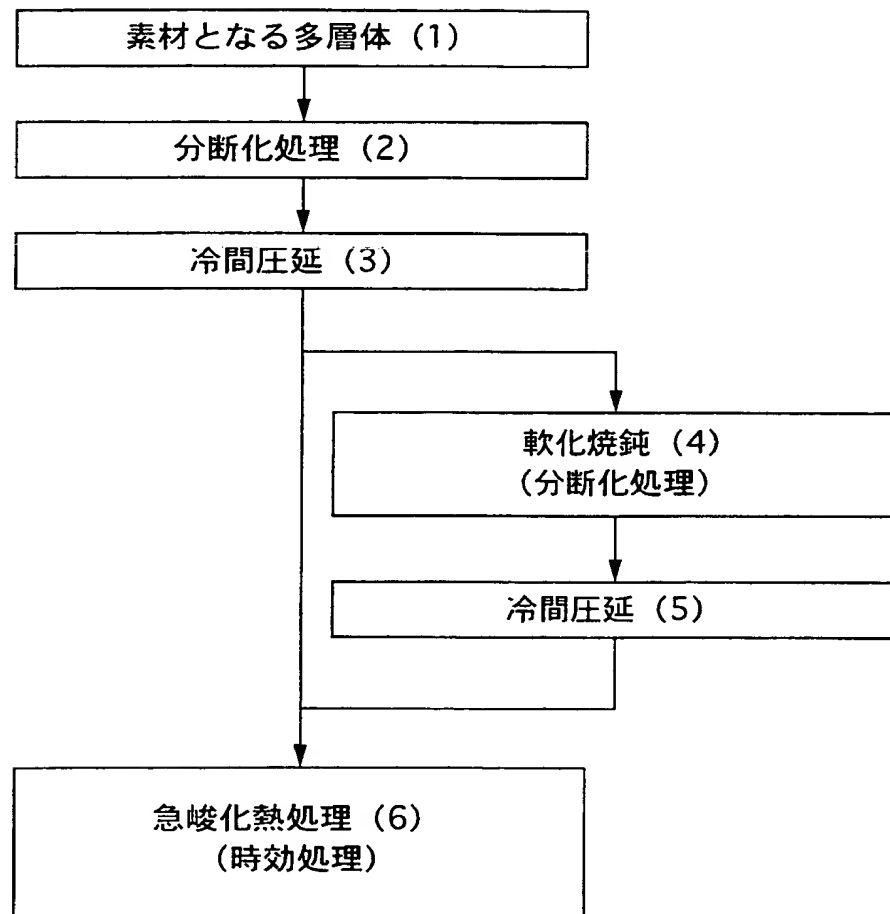
Cuが凝集する問題や、Cu相の分離により特に熱間における加工性が極めて悪く割れが生じる問題等なしに、角形性、磁化急峻性に優れた半硬質磁性材料および磁気マーカ用の磁歪素子と組み合わせるバイアス素子の材料である磁気マーカ用バイアス材を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 磁性を有するFeを主体とするA層と、Cu族非磁性金属を主体とするB層が積層された多層体を得た後、該多層体を加熱し、前記B層を分断化处理した後、冷間での塑性加工を施す段階を有する半硬質磁性材料の製造方法。
2. 分断化处理は、保持温度685～1085℃、保持時間10～180分で行う、請求項1に記載の半硬質磁性材料の製造方法。
3. 冷間での塑性加工後に、加熱して角形性や磁化急峻性を高める急峻化熱処理を施す段階を有する請求項1または2に記載の半硬質磁性材料の製造方法。
4. 加熱して角形性や磁化急峻性を高める急峻化熱処理は、保持温度400℃～700℃、保持時間2～120分で行う、請求項3に記載の半硬質磁性材料の製造方法。
5. 冷間での塑性加工により、多層体を厚さ0.03～1.0mmの薄板とする、請求項1に記載の半硬質磁性材料の製造方法。
6. 磁性を有するFeを主体とするA層を介して、部分的に分断した板状のCu族非磁性金属を主体とするB層が複数枚積層された組織を有する半硬質磁性材料。
7. 請求項6に記載の半硬質磁性材料を、磁気マーカ用の磁歪素子にバイアス磁界が印加されるように配置してなる磁気マーカ。

FIG. 1

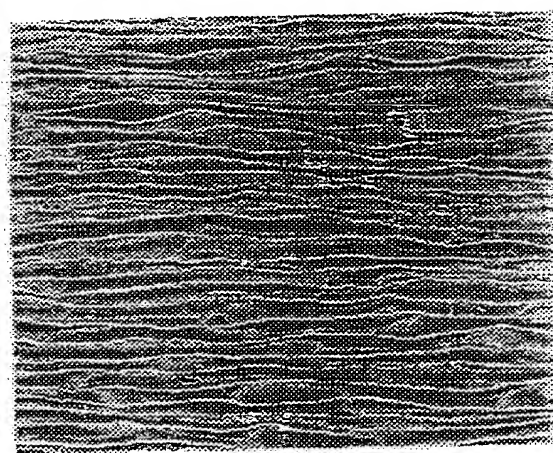
製造行程



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# FIG. 2

比較材No.21の金属組織



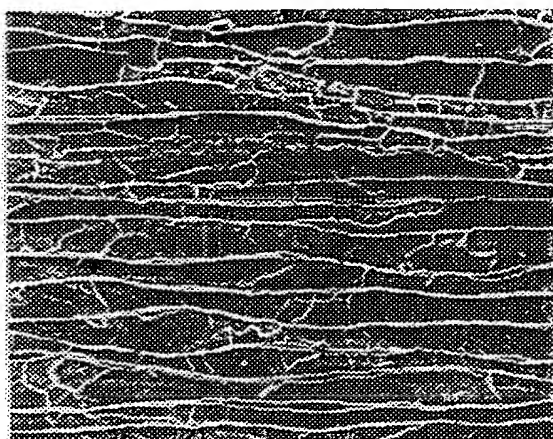
100  $\mu\text{m}$

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## FIG. 3

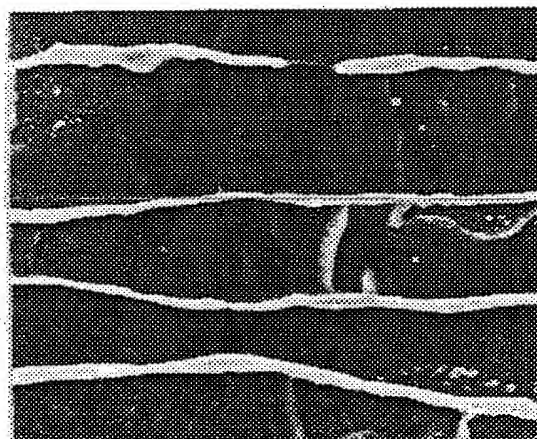
比較材No.21に  
分断化处理を施したものの金属組織

(A)



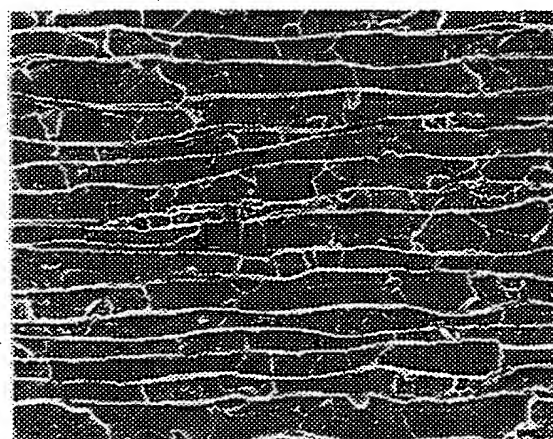
50 μm

(B)



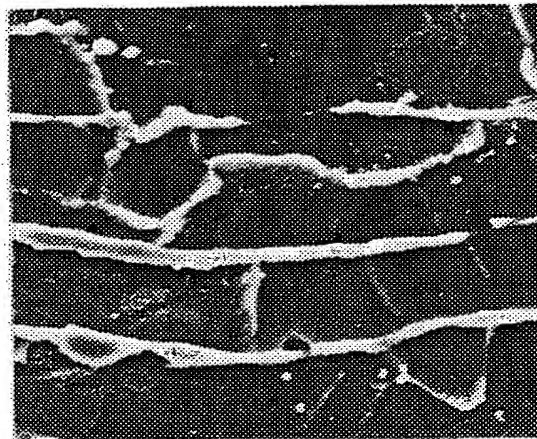
10 μm

(C)



50 μm

(D)



10 μm

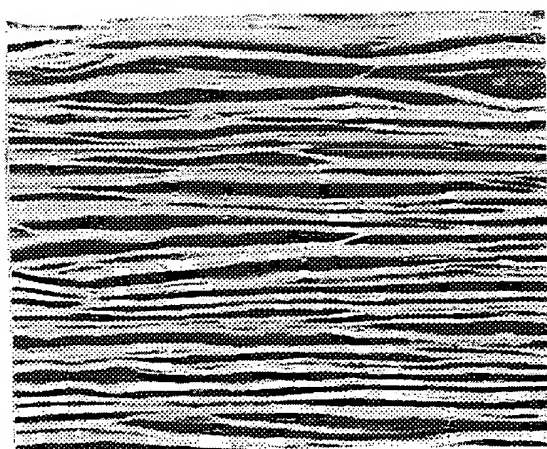
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



FIG. 4

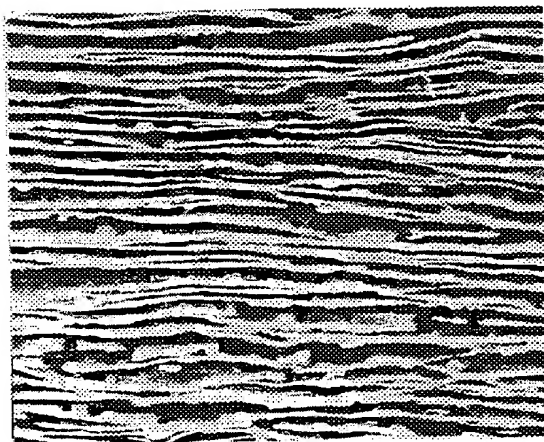
本発明材No.7の金属組織

(A)



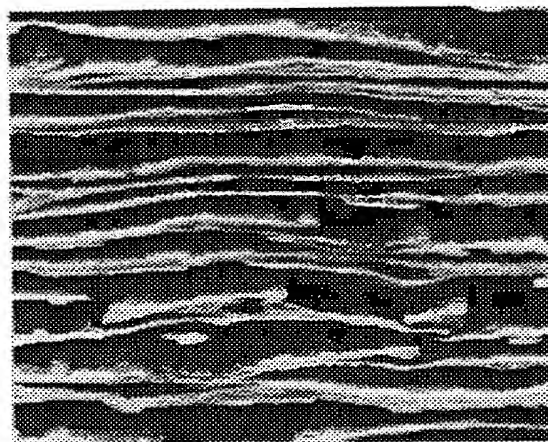
10 μm

(B)



10 μm

(C)



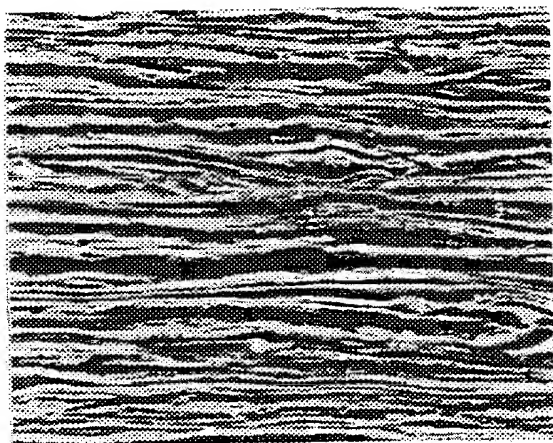
5 μm

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# FIG. 5

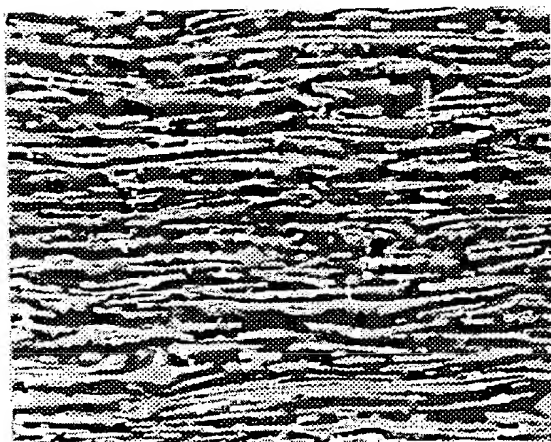
本発明材No.17の金属組織

(A)



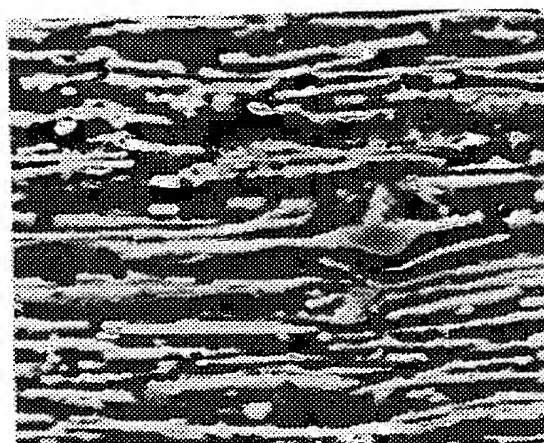
10 μm

(B)



10 μm

(C)



5 μm

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 6

本発明材No.7の磁気特性測定結果

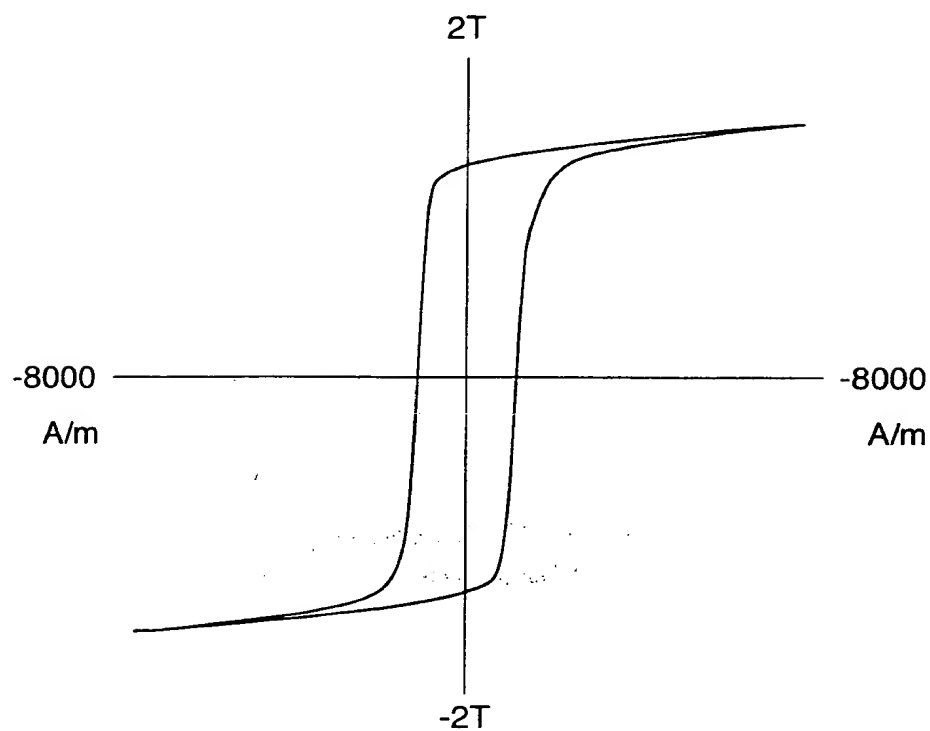
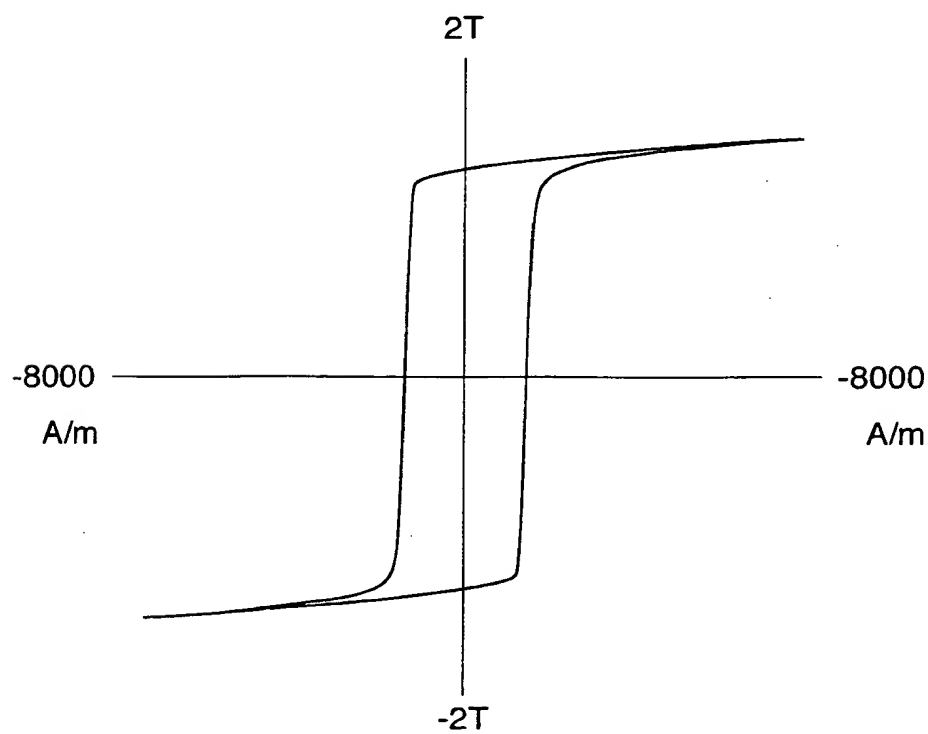


FIG. 7

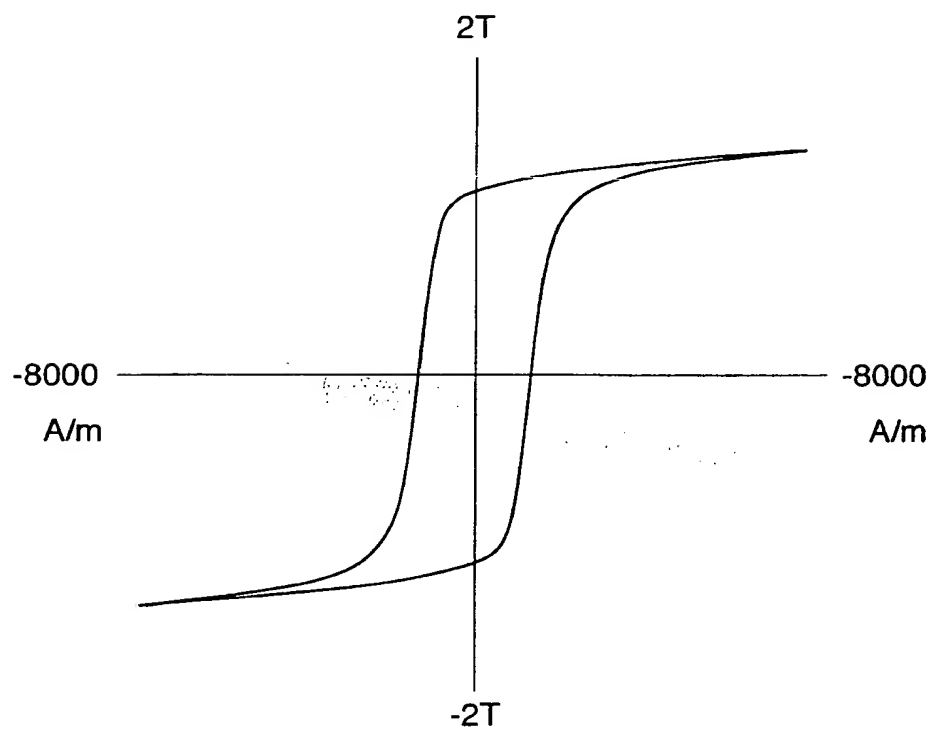
本発明材No.17の磁気特性測定結果



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG. 8

本発明材No.21の磁気特性測定結果

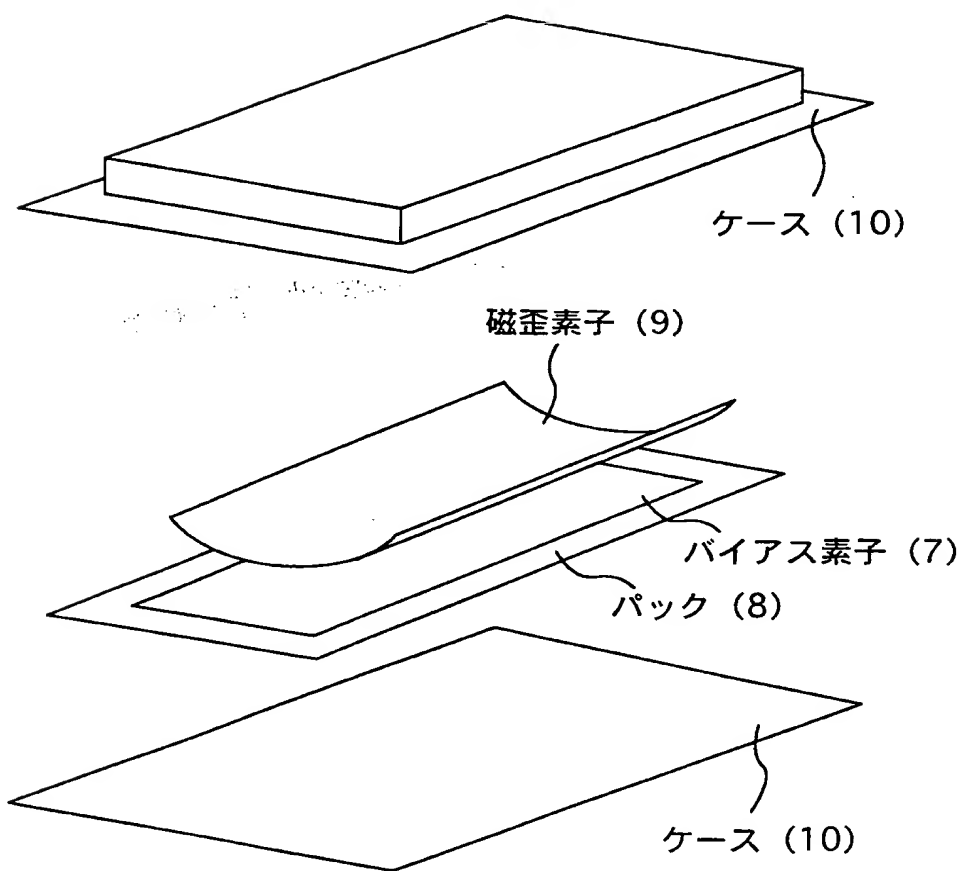


**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



FIG. 9

磁気マーカ



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04926

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01F 1/04, C21D 8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01F 1/04, C21D 8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-1999 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-1999 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-1999 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages        | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP, 8-283857, A (Nippon Steel Corporation),<br>29 October, 1996 (29.10.96) (Family: none) | 1-7                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 December, 1999 (02.12.99)Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP

US

PCT

特 許 協 力 条 約

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

|                            |   |                         |
|----------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人<br>の書類記号 E4807-00 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)<br>及び下記5を参照すること。 |                         |
| 国際出願番号<br>PCT/JP99/04926   | 国際出願日<br>(日.月.年) 10.09.99                               | 優先日<br>(日.月.年) 10.09.98 |
| 出願人(氏名又は名称)<br>日立金属株式会社    |   |                         |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☒ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/04926

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01F 1/04, C21D 8/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> H01F 1/04, C21D 8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |           |
|-------------|-----------|
| 日本国実用新案公報   | 1926-1996 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-1999 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-1999 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-1999 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | J P, 8-283857, A (新日本製鐵株式会社), 29. 10<br>月. 1996 (29. 10. 96) (ファミリーなし) | 1-7              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 義三

平塚

5 R 7371

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**